

# Best Available Copy

Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rights reserved.

004118885

WPI Acc No: 1984-264426/198443

XRAM Acc No: C84-111882

**Synergistic optical brightener compsns. - comprising  
1,3-diphenyl-2-pyrazoline deriv. and other brightener**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH )

Inventor: MARTINI T; PROBST H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3313332	A	19841018	DE 3313332	A	19830413	198443 B
DE 3313332	C	19911205				199149

Priority Applications (No Type Date): DE 3313332 A 19830413

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3313332	A		15		

Abstract (Basic): DE 3313332 A

Optical brightener mixts. comprising 1-99 wt.% of a pyrazoline deriv. of formula (I) and 1-99 wt.% of 1,4-bis(2-benzoxazolyl)-naphthalene (II), 3-phenyl-7-(2-naphtho(a)triazolyl) coumarin (III), 4,4'-bis(2-methoxystyryl) biphenyl (IV), 4,4'-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl) stilbene (V), 1,4-bis(4-cyanostyryl) benzene (VI), 1-(2-cyanostyryl)-4-(3-cyanostyryl) benzene (VII) or 1m4-bis(2-cyanostyryl) benzene (VIII), or 1-99 wt.% of a mixt. of (i) 15-28 wt.% (VI), 15-28 wt.% (VIII) and 44-70 wt.% 1-(4-cyanostyryl)-4-(2-cyanostyryl) benzene (IX), (ii) 15-28 wt.% (VI), 15-28 wt.% 1,4-bis(3-cyanostyryl) benzene (X) and 44-70 wt.% (IX), or (iii) 15-28 wt.% (VIII), 15-28 wt.% (X) and 44-70 wt.% (VII). R=(a) 1-6C alkyl opt. substd. by OH, 1-4C alkoxy, 1-6C alkylthio, NH<sub>2</sub>, 1-6C alkylamino or 1-6C dialkylamino, or (b) NH<sub>2</sub>, 1-6C alkylamino or 1-6C dialkylamino; Y=1-6C alkyl, Cl, Br or H; m=1-3.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are suitable for use in PVC. Combinations of (I) and the other optical brighteners have a synergistic effect.

0/0

Title Terms: SYNERGISTIC; OPTICAL; BRIGHTEN; COMPOSITION; COMPRISE; DI; PHENYL; PYRAZOLINE; DERIVATIVE; BRIGHTEN

Derwent Class: A14; A60; E23; E24

International Patent Class (Additional): C08K-005/16; C08L-027/06;

D06L-003/12

File Segment: CPI



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 33 13 332.8  
②2 Anmeldetag: 13. 4. 83  
④3 Offenlegungstag: 18. 10. 84

DE 3313332 A1

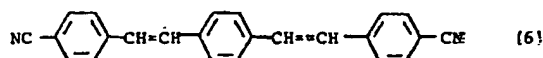
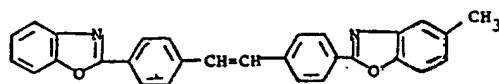
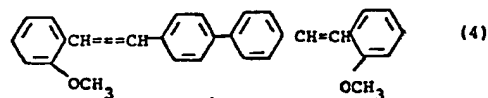
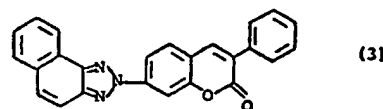
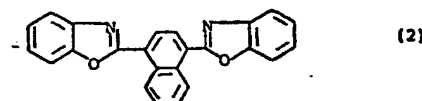
⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst,  
Heinz, 6231 Sulzbach, DE

Behördeneigentlich

⑤4 Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

Ra Mischungen von 1-[4-Sulfonylphenyl]-3-phenyl-pyrazolin-Derivaten und entweder einer Verbindung der Formeln



DE 3313332 A1

COPY

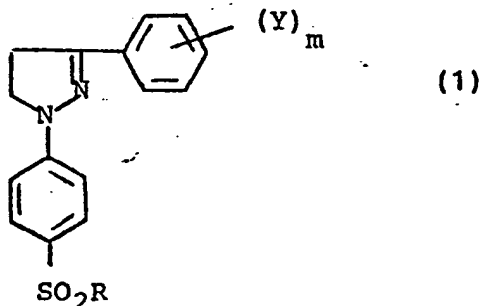
oder einem Gemisch von, stellungsisomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen.  
Diese Mischungen eignen sich ausgezeichnet zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

Patentansprüche:

HOE 83/F 057

1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus  
1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1

5.



10

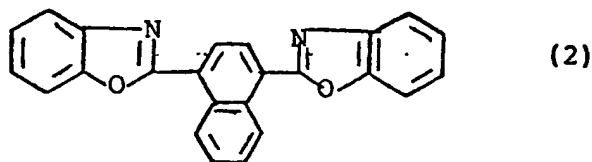
15

worin R C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Amino-  
alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkyl-  
amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino, Y C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Chlor, Brom oder  
Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

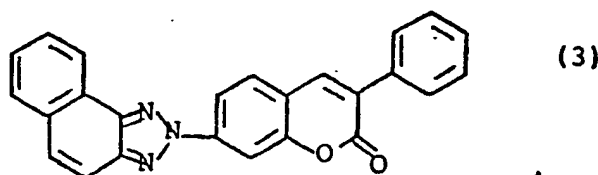
20

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden  
Formeln 2 bis 8

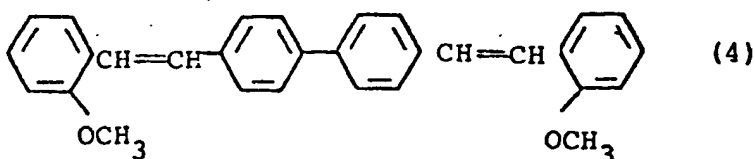
25



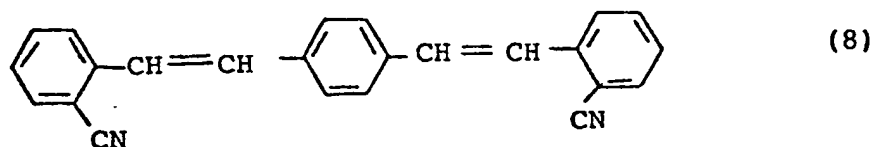
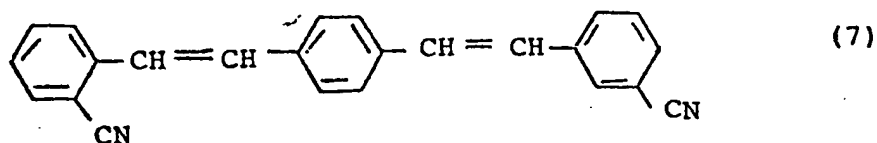
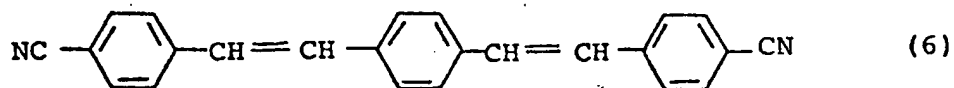
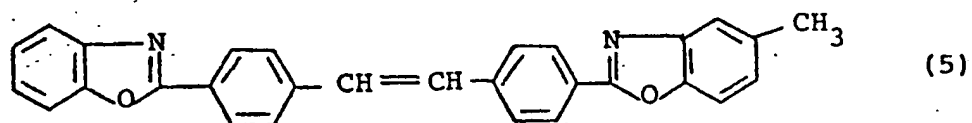
30



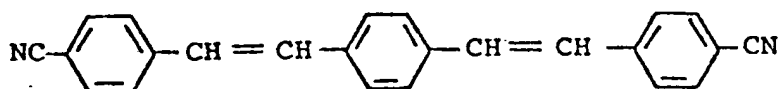
35



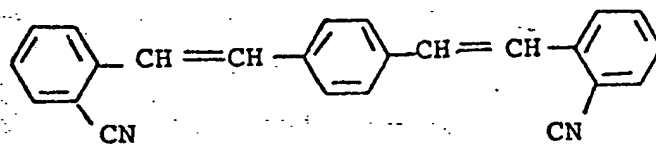
COPY



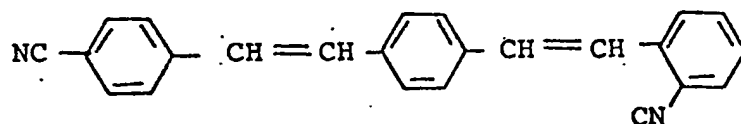
oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus  
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

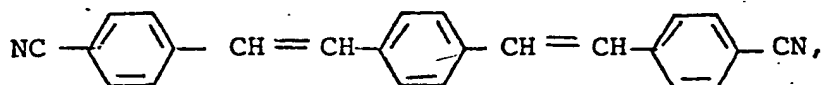


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

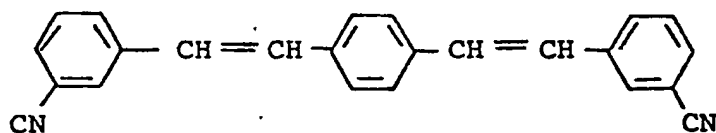


eines Gemischs bestehend aus

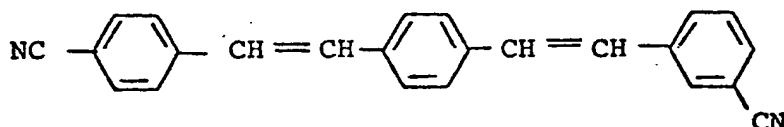
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

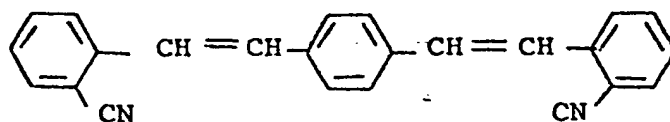


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

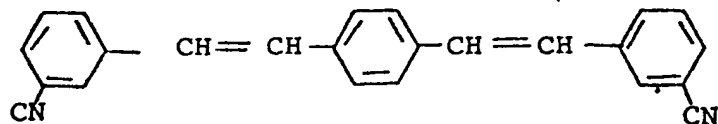


oder eines Gemischs bestehend aus

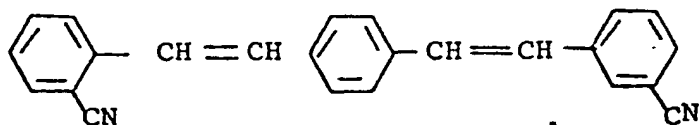
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



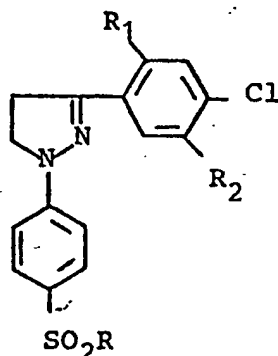
und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



COPY

2. Mischungen nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel

5



10

worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, R<sub>1</sub> Wasserstoff oder Chlor und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl bedeutet.

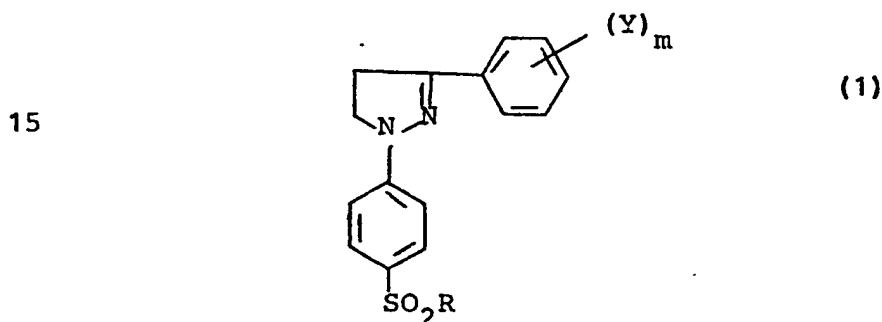
15

3. Mischungen nach Anspruch 1 bestehend aus 1 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1 und 99 bis 70 Gew.-% einer Verbindung der Formeln 2 bis 7.
4. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von  
Polyvinylchlorid

Aus den deutschen Patentschriften 1 237 124 und 2 011 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen  
5 Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

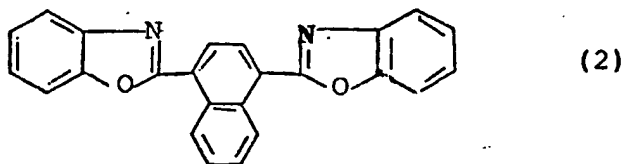
Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von optischen  
10 Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1



20 worin R C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino,  
25 Y C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

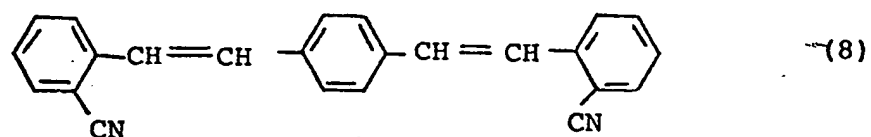
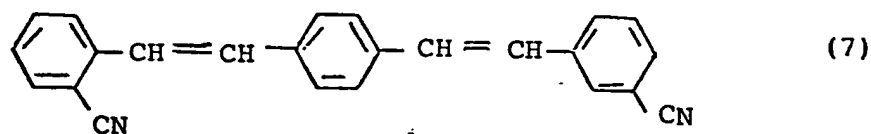
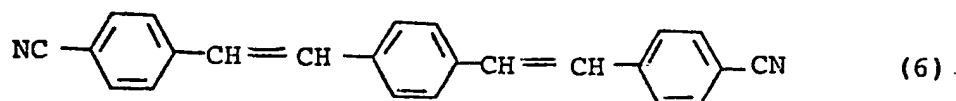
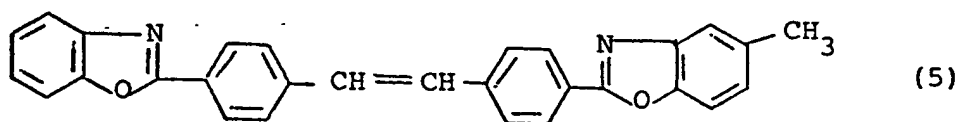
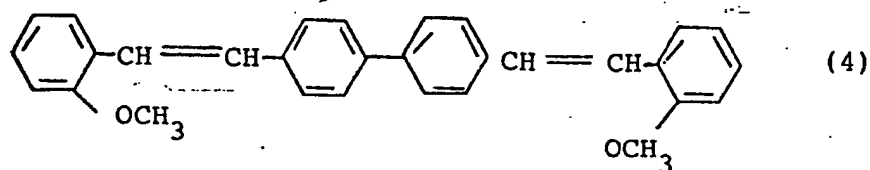
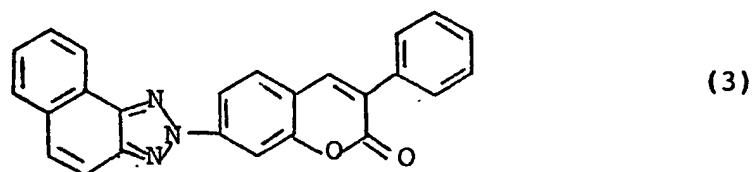
und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln  
2 bis 8

30

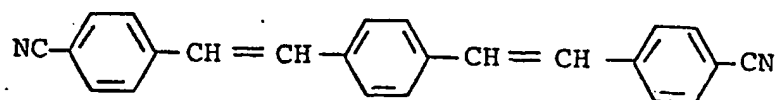


COPY

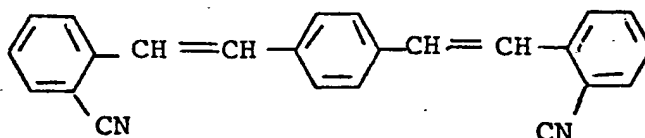




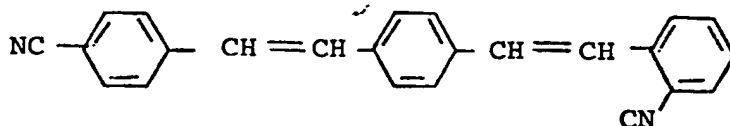
oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus  
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

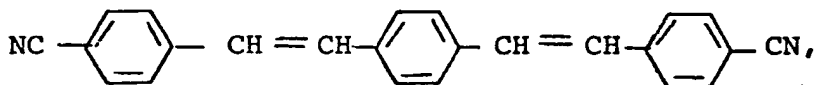


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

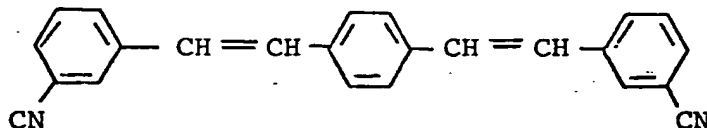


eines Gemischs bestehend aus

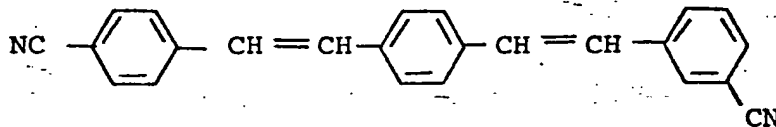
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

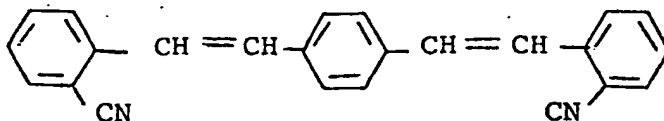


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



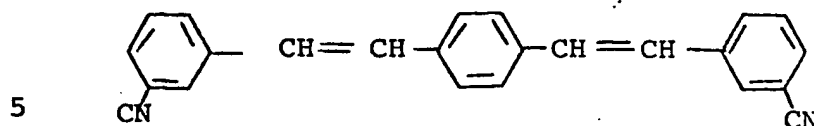
oder eines Gemischs bestehend aus

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

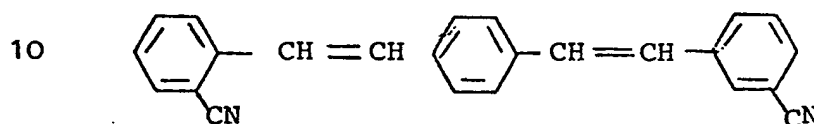


- 9 -

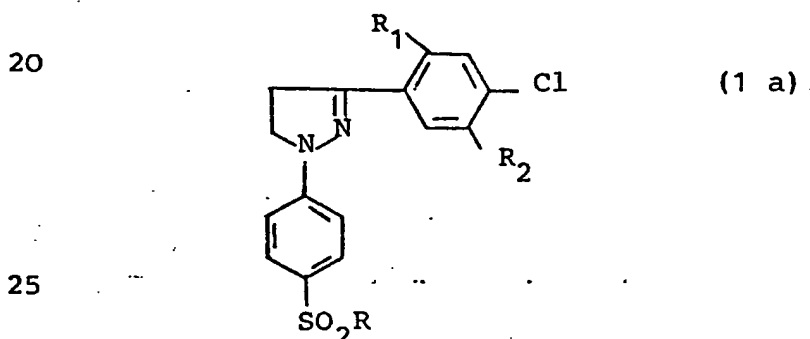
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt,  
 15 bei denen R Hydroxyethyl, Amino, Aminoethyl oder Dimethyl-  
 aminoethyl bedeutet sowie diejenigen Verbindungen der  
 folgenden Formel 1 a



worin  $R_1$  Wasserstoff oder Chlor und  $R_2$  Wasserstoff oder  
 $C_1$ - $C_3$ -Alkyl bedeutet. Vorzugsweise enthalten die Mischungen  
 30 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und ent-  
 sprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 2  
 bis 8 bzw. der beschriebenen Mischungen von stellungs-  
 isomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen. Im einzelnen  
 richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten  
 35 Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Auf-  
 hellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit  
 zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr

in den blaustichigen Bereich verschoben wird. Bei den Mischungen im Anschluß an die Formel 8 handelt es sich um statistische Gemische von drei verschiedenen stellungsisomeren Verbindungen, wie sie bei der Synthese anfallen können.

- 5 Diese Synthese ist beispielsweise in der Europäischen Patentschrift 23 028 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

10

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z.B. Pigmenten in Form von Kreide, Titandioxid, Zinksulfid u.a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge

- 15 der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichteigenschaften erzielt werden ohne wesentliche  
20 Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichteigenschaftenwerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können  
25 noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel

- 30 ein, z.B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d.h. Aufhellerkonzentrat in PVC mit einem Gehalt bis zu 2% an Aufheller, ist möglich.

- 35 Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1 - 20 ppm

der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Auf-

- 5 heller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2 - 8 vorgegeben.

10

Beispiel 1

72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver

23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat

- 15 2,0 Teile Titandioxid

1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator

0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt

0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

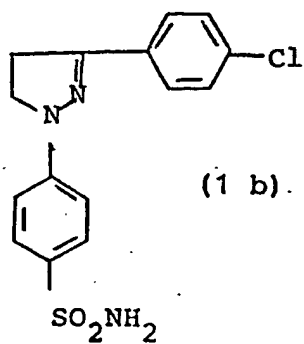
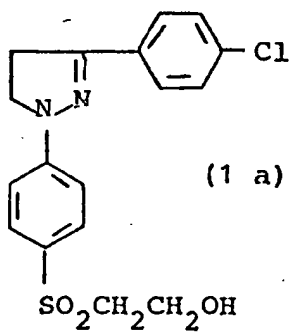
20

Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert. Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

- 25 Anschließend wälzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden
- 30 Tabellen zusammengefaßt.

Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:

- 7 - 12



COPY

- 8 - 13

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	2	1	152	0.2 B
1 a	7	2	3	156	0.4 B
1 a	5	2	5	159	0.7 G
1 a	3	2	7	161	0.8 G
1 a	1	2	9	162	1.0 G
-	-	2	10	162	1.1 G
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	3	1	153	0.0 B
1 a	7	3	3	155	0.3 B
1 a	5	3	5	160	0.7 G
1 a	3	3	7	162	0.7 G
1 a	1	3	9	163	1.0 G
-	-	3	10	162	1.2 G
1 a	10	-	-	149	- 0.2 B
1 a	9	4	1	157	0.0 B
1 a	7	4	3	163	0.1 B
1 a	5	4	5	169	0.2 B
1 a	3	4	7	173	0.4 B
1 a	1	4	9	178	0.4 B
-	-	4	10	17	0.5 G
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	5	1	155	0.1 B
1 a	7	5	3	163	0.3 B
1 a	5	5	5	170	0.4 B
1 a	3	5	7	176	0.7 G
1 a	1	5	9	180	0.9 G
-	-	5	10	178	1.0 G

-8- 14

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad	c.g. Nuance
1 a	10	-	-	150	- 0.2 B
1 a	9	7	1	159	- 0.1 B
1 a	7	7	3	167	- 0.1 B
1 a	5	7	5	175	0.1 B
1 a	3	7	7	180	0.2 B
1 a	1	7	9	183	0.4 B
-	-	7	10	185	0.4 B
1 a	10	-	-	152	- 0.2 B
1 a	9	6	1	160	- 0.0 B
1 a	7	6	3	169	+ 0.3 G
1 a	5	6	5	172	0.5 G
1 a	3	6	7	178	0.7 G
1 a	1	6	9	181	0.9 G
-	-	6	10	182	0.9 G
1 b	10	-	-	154	0.1 B
1 b	9	3	1	159	0.5 G
1 b	7	3	3	162	0.6 G
1 b	5	3	5	166	0.8 G
1 b	3	3	7	168	1.0 G
1 b	1	3	9	170	1.0 G
-	-	3	10	168	1.2 G

COPY



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**